Beiträge

zur

Kenntniss organischer Schwefelverbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität

zu

Rostock i. M.

Vorgelegt von

Paul Höltzcke
aus Göttingen.

Göttingen.
Buch- und Steindruckerei von Louis Hofer.
1891.

Referent:
Professor Dr. Michaelis.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. K. von Buchka

in dankbarer Verehrung gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. K. von Buchka unternommen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. von Buchka, für die meiner Ausbildung gewidmete Mühe, sowie für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Für die Frage nach der Wertigkeit des Schwefels ist die Untersuchung der organischen Schwefelverbindungen von grosser Bedeutung gewesen, da durch die Darstellung von Verbindungen, wie Trimethylsulfinjodür $(CH_3)_3SJ$, oder wie Phenyltolylsulfon $C_6H_5SO_2C_6H_4CH_3$ der Beweis geliefert wurde, dass der Schwefel nicht nur zwei- sondern auch vier- und sechswertig aufzutreten im stande ist.

Aber nicht nur aus diesem theoretischen Grunde ist die Kenntniss organischer Schwefelverbindungen von Interesse, sondern auch, weil sich in der Natur viele schwefelhaltige Kohlenstoffverbindungen finden, vor allem die Eiweisstoffe, ferner das im Sinapis niger vorkommende Allylsenföl $CSNC_3H_5$, und das in der Galle sich findende taurocholsaure Natrium $C_{26}H_{44}NSO_7Na$. Endlich aber haben die schwefelhaltigen Kohlenstoffverbindungen auch für die Industrie des Steinkohlenteers und der organischen Farbstoffe eine Bedeutung, da Schwefelverbindungen, wie die Thiophengruppe, stete Begleiter der Benzolkohlenwasserstoffe sind, und in letzter Zeit schwefelhaltige Farbstoffe, wie das Methylenblau von grosser Wichtigkeit für die Färberei geworden sind.

Unter diesen Umständen ist es begreiflich, dass eine grosse Anzahl von Bildungsweisen organischer Schwefelverbindungen bekannt geworden ist, und dass die Eigenschaften der verschiedenen hierher gehörenden Verbindungen zum Teil sehr eingehend untersucht sind. Hierbei hat es sich herausgestellt, dass diese Verbindungen sehr wesentlich von einander abweichen

Während die sogenannten Sulfosäuren von der allgemeinen Formel $C_xH_ySO_2OH$, ausgesprochen die Eigenschaften von Säuren besitzen, und auch die Merkaptane oder Sulfhydrate C_xH_ySH im Gegensatz zu den Alkoholen noch Salze mit schweren Metallen zu bilden im stande sind, sind die organischen Sulfide, wie das Methylsulfid $(CH_3)_2S$, das Thiophen C_4H_4S u. s. w. neutrale Körper, die aus manchen Sulfiden entstehenden Sulfinverbindungen, wie das Trimethylsulfinhydroxyd $(CH_3)_3SOH$ aber sogar Körper mit stark basischen Eigenschaften.

Die Frage, in wie weit die organischen Sulfide im stande sind, derartige Sulfinverbindungen zu bilden, und ob hierbei der vierwertige Schwefel ähnlich dem vierwertigen Kohlenstoffatom „asymmetrisch“ auftreten kann, und dadurch geometrische Isomerien ermöglicht, ist kürzlich von Herrn Heinemann[1]) im hiesigen Laboratorium untersucht worden.

Die Beantwortung dieser letzteren Frage ist vorläufig negativ ausgefallen.

Da sich aber bei der Untersuchung herausgestellt hat, dass durchaus nicht alle Sulfide in Sulfinverbindungen mit vierwertigem Schwefel übergeführt werden können, so war es, um eine möglichst grosse Anzahl von verschiedenen Sulfiden auch in dieser Richtung untersuchen zu können, von Interesse, die bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Sulfiden einer Prüfung zu unterziehen, und eventuell eine neue Methode zur leichteren Gewinnung dieser Körper zu finden. Zur Bildung von organischen Sulfiden können folgende Reaktionen dienen:

I.

Entweder lässt man direkt freien Schwefel auf Kohlenstoffverbindungen einwirken. Diese Reaktion ist aber nicht allgemein anwendbar. Wallach und Pertz[2])

---

[1]) Diss. Göttingen, 1891.

[2]) Göttingen 1891. Diss. pag. 32.

fanden, dass beim Erhitzen mit Schwefelblumen in Bomben nur in wenigen Fällen die erwarteten Reaktionsproducte entstanden, in den meisten Fällen aber komplizierte Spaltungen eintraten. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Tribenzylamin mit Schwefel:

$$2\,(C_6H_5CH_2)_3N + 2\,S_2 = H_2S + C_{32}H_{30}N_2S_2 + C_{10}H_{10}S$$ [1])

Merz und Weith[2]) beobachteten beim Erhitzen von Schwefel mit Anilin die Entstehung von Thioanilin:

$$2\,C_6H_5NH_2 + S_2 = S\,(C_6H_4NH_2)_2 + H_2S,$$

ebenso, dass sich ein Thiotoluidin aus Toluidin u. Schwefel bildet.

Cahours und Etard [3]) bekamen beim Erhitzen von Nicotin mit Schwefel ein Thiotetrapyridin $C_{20}H_{18}N_4S$.

Ferner entstehen nach einem patentierten Verfahren (D. R.-P. 54501) von E. Jacobsen durch Kochen von Braunkohlenteeröl mit Schwefel ungesättigte, geschwefelte Kohlenwasserstoffe (Thiole).

Aber nicht immer wird Schwefel beim Erhitzen mit organischen Verbindungen eingeführt, sondern unter Umständen kann derselbe auch einfach Wasserstoff entziehend wirken; so beabachtete J. W. von Miller [4]) dass beim Erhitzen des Chinaldins mit Schwefel nicht eine geschwefelte Chinolinbase, sondern wahrscheinlich ein Dichinaldyl entstand:

$$2\,C_9H_6NCH_3 + S = \begin{matrix} C_9H_5NCH_3 \\ | \\ C_9H_5NCH_3 \end{matrix} + H_2S$$

II.

Oder man lässt Verbindungen des Schwefels auf organische Körper einwirken, und zwar:

a) Verbindungen des Schwefels mit positiven Elementen.

---

[1]) loc. cit. p. 34.
[2]) B. IV. 384.
[3]) Bull. soc. chim. 34, 452.
[4]) B. 1888. XXI, 1827.

1) Schwefelwasserstoff.

So entsteht z. B. bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Methylacetanilidchlorid Methylthioacetanilid:

$$CH_3CCl_2N\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} + H_2S = CH_3CSN\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} + 2\,HCl$$

Ferner entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Dimethyl-p-phenylendiamin bei Gegenwart von Eisenchlorid ein schwefelhaltiger, sehr wichtiger Farbstoff, das Methylenblau.

2) Man lässt Alkalisulfide auf Alkyljodide- oder alkylschwefelsaure Salze einwirken z. B.:

α) $2\,C_2H_5J + K_2S = 2\,KJ + (C_2H_5)_2S.$

β) $2\,C_2H_5SO_4K + K_2S = 2\,K_2SO_4 + (C_2H_5)_2\,S.$

Diese Reaktion wird am häufigsten zur Darstellung der einfachen Sulfide benutzt, da sie glatt verläuft und ferner auch gestattet, Merkaptane und Disulfide darzustellen, wenn man statt der Alkalisulfide (K_2S), Alkalisulfhydrate (KSH), oder Polysulfide (K_2S_2) nimmt:

α) $C_2H_5J + KSH = KJ + C_2H_5\,SH$

β) $2\,C_2H_5J + K_2S_2 = 2\,KJ + (C_2H_5)_2S_2$

Weiter gehört auch die von Delisle[1]) beobachtete Reaktion hierher:

$$C_6H_5SNa + ClCH_2COCH_3 = C_6H_5SCH_2COCH_3 + NaCl,$$

ferner die von Griess[2]) zuerst beabachtete Reaktion zwischen Diazobenzolsulfat und Schwefelkalium.

b) Man lässt Verbindungen des Schwefels mit negativen Elementen auf organische Körper einwirken.

1) Phosphorpentasulfid.

So entsteht z. B. beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid:

---

[1]) Ann. 260, p. 252.

[2]) Ann. 137, 74. Vgl. Leuckart, Journ. pract. chem. 41, 181

$$5\ (C_2H_5)_2O + P_2S_5 = 5\ (C_2H_5)_2S + P_2O_5$$

Die gleiche Reaktion kann ferner auch zur Darstellung komplizierter Sulfide verwandt werden. Es bildet sich z. B. Thiophen beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid oder bernsteinsaurem Natron mit Phosphortrisulfid.

2) Thionylchlorid.

Michaelis und Godchaux[1]) fanden, dass Thionylchlorid sich mit tertiären Basen glatt umsetzt, und bekamen bei der Einwirkung desselben auf Dimethylanilin neben Dimethylsulfanilchlorid reines Thiodimethylanilin:

$$3\ C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\ SOCl_2 = S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + SO_2\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Dieselben beobachteten nach einer späteren Arbeit, dass Thionylchlorid allein auf sekundäre Basen nicht einwirke, dahingegen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine Reaktion stattfände. Sie bekamen auf diese Weise ein Thionylmonomethylanilin[2]):

$$SO\begin{matrix}\diagup C_6H_4NHCH_3\\ \diagdown C_6H_4NHCH_3\end{matrix}$$

3) Endlich kann auch unter gewissen Bedingungen Zweifach-Chlorschwefel und Halbchlorschwefel zur Darstellung von Sulfiden verwandt werden.

1) Auf aromatische Kohlenwasserstoffe wirkt Chlorschwefel nur bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts[3]). Es entsteht dabei Phenylmerkaptan, Phenylsulfid und Diphenyldisulfid.

2) Stanislaus Onufrowicz[4]) beobachtete bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol in Gegen-

[1]) B. 1890, p. 553 u. 1891. p. 757.

[2]) Primäre Basen geben mit Thionylchlorid die Thionylamine, z. B., $C_6H_5N{:}SO$, Michaelis und Herz B. (1890) 23, 3480 ff.

[3]) Ann. Chim. Phys. (6) 1, 530.

[4]) B. 1890. XIII. 3369.

wart von Jod die Entstehung eines Körpers, den er Diphenylhexasulfid $(C_6H_5)_2S_6$ nennt.

3) Nach Schmidt[1]) erfolgt eine Umsetzung zwischen Chlorschwefel und Benzol erst beim Erhitzen in Bomben auf 250°C., doch bildet sich hierbei kein geschwefeltes Product, sondern Monochlorbenzol unter Abscheidung von Schwefel; dahingegen bewirkt die Gegenwart von Zink die Bildung eines Disulfides.

4) Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf ameisensauren Baryt, auf wasserfreies essigsaures und benzoesaures Natron beobachtete Heintz[2]), dass der Chlorschwefel hier weder chlorierend noch sulfurierend wirkt; er empfiehlt aber diese Methode der Einwirkung zur Darstellung von Ameisensäurehydrat resp. von wasserfreier Essig- oder Benzöesäure (Benzoësäureanhydrid). Chlorschwefel giebt mit Bernsteinsäure allein keine Reaktion; mit bernsteinsaurem Natrium setzt er sich um unter Bildung von Bernsteinsäureanhydrid.[3])

5) Stanislaus Onufrowicz[4]) bekommt beim Behandeln von β-Naphtol mit Chlorschwefel ziemlich glatt das Monosulfid, $C_{20}H_{14}SO_2$, daneben aber auch das Disulfid $C_{20}H_{14}S_2O_2$, dagegen beim gleichen Versuche mit α-Naphtol nur ein Trisulfid $C_{20}H_{14}S_3O_2$.

6) Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin in Chloroformlösung beobachtete zunächst Schmidt[5]) und später Edeleano[6]) die Entstehung von Monothioanilin, daneben bildet sich Anilinchlorhydrat:

$$4\ C_6H_5NH_2 + S_2Cl_2 = S(C_6H_4NH_2)_2 + S + 2\ C_6H_5NH_2HCl.$$[7])

---

[1]) B. XI. p. 1173.

[2]) Poggend. Ann. B. 98, 458; vergl. auch Carius, Ann. 106, 298.

[3]) Auger, Ann. Chim. Phys. 1891 (6. Serie) und B. XXII. p. 323.

[4]) B. 1890. XXIII. 3355.

[5]) B. XI. 1169.

[6]) Bull. Soc. chim. 1891, (3. Serie) Tome V. p. 173

[7]) Bromschwefel giebt mit Anilin in Benzollösung Dithioanilin $S_2(C_6H_4NH_2)_2$. Jodschwefel und Anilin geben Thioanilin, $S(C_6H_4NH_2)_2$ cf. Schmidt B. XI. 1168.

Chlorschwefel und Acetanilid geben Dithioacetanilid, $[(NHC_2H_3O).C_6H_4]_2S_2$ und Trithioacetanilid $[(NHC_2H_3O)C_6H_4]_2S_3$.

Chlorschwefel und Dimethylanilin geben nach Holzmann[1]) Thiodimethylanilin In derselben Weise verhält sich das Diaethylanilin.

7) Guthrie[2]) fand bei der Behandlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe mit Chlorschwefel, dass nicht nur die einfachen Sulfide resp Disulfide, sondern auch die entsprechenden Chlorverbindungen entstehen: diese Verbindungen haben eine sehr komplicierte Zusammensetzung, so das Tetrachloraethyldisulfid $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$ und das Dichloraethyldisulfid $(CH_2 - Cl - CH_2)_2S_2$.

Claesson[3]) beobachtete die Bildung eines Tetrasulfides beim Zusammenbringen von Chlorschwefel mit Merkaptanen:

$$2\ C_6H_5SH + S_2Cl_2 = (C_6H_5)_2S_4 + 2\ HCl.$$

8) Endlich machte Hübner die Beobachtung, dass unter gewissen Bedingungen bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetessigester sich der α-Thiodiacetessigester bildet. Dieser Körper ist eingehend von Sprague untersucht worden. Es war aber leider noch nicht festgestellt, in wie weit diese Reaction zu verallgemeinern war. Deswegen habe ich es unternommen, das Verhalten verschiedener Körper gegen Zweifach- und Halbchlorschwefel zu untersuchen, und auch einige noch unbeantwortet gebliebene Fragen bezüglich des α-Thiodiacetessigesters aufzuklären.

Dementsprechend zerfällt meine Arbeit in folgende Theile:

I. Einwirkung von Chlorschwefel auf Anisol.

II. α. Weitere Untersuchungen über das Verhalten des α-Thiodiacetessigesters gegen verschiedene Reagentien.

---

[1]) B. 20, 1036; 21, 2056.

[2]) Ann. 116. p. 234.

[3]) J. pr. II. Bd. 15. p. 214.

β. Nachweis der Entstehung eines Disulfides bei der Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Acetessigester.

III. Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Acetessigsäuremethylester.

IV. Einwirkung von Chlorschwefel auf substituierte Acetessigester und Benzoylessigester.

V. Einwirkung von Chlorschwefel auf Verbindungen der Pyrazolongruppe, und zwar:

α. Von Halbchlorschwefel auf Phenylmethylpyrazolon.

β. Von Zweifach- und Halbchlorschwefel auf:

1) Dimethylphenylpyrazolon,

2) Phenylmethylbenzylpyrazolon,

3) Diphenylpyrazolon

4 u. 5) o. und p. Tolylmethylpyrazolon

6 u. 7) Antipyrin.

VI. Einwirkung von Chlorschwefel auf Malonsäureaethyl- und methylester.

VII. Einwirkung von Chlorschwefel auf Desoxybenzoin.

I.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Anisol.

$C_6H_5O(CH_3)$.

Nach den oben angeführten Untersuchungen von Friedel und Crafts[1]) setzt der Chlorschwefel sich mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von Phenylmerkaptan, Phenylsulfid und Diphenyldisulfid um, während Chlorschwefel allein auf Benzol ohne Einwirkung ist. Auch hier erleichtert also das Aluminiumchlorid den Eintritt des Schwefels in das Molekül, wie bei der Synthese der homologen aromatischen Kohlenwasserstoffe oder der Ketone die Einführung der Alkylreste oder der Säureradikale.

Da nun nach den Untersuchungen von Gattermann[2]) wie die Benzolkohlenwasserstoffe, so auch die Anisole der Friedel- und Crafts'schen Reaktion unterworfen werden können, so versuchte ich, ob vielleicht in gleicher Weise auch das Aluminiumchlorid die Einführung des Schwefels in Anisole erleichtern und so die Entstehung von geschwefelten Anisolen ermöglichen würde.

8 gr. Anisol wurden mit dem gleichen Volumen trockenen Schwefelkohlenstoffs versetzt, und die berechnete Menge Chlorschwefel (5 gr.), auch mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, dazugegeben, das Gemisch

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] 1. 530.

[2]) Ann. 244. p. 29.

beider Componenten langsam in einen geräumigen Kolben, in welchem Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid sich befand, eingetragen, und einige Stunden gelinde erwärmt; darauf das Gemisch mit Wasser übergossen, das ausgeschiedene Oel abgehoben und mit Wasserdampf destilliert, um es von etwaigem Anisol und Schwefelkohlenstoff zu trennen. Es hinterblieb ein braunes Oel, das abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet, sich bei der Destillation zersetzte. Eine Analyse konnte daher nicht ausgeführt werden. Wenn also hier auch anscheinend eine Einwirkung überhaupt erfolgte, so gelang es doch nicht, eine reine Verbindung zu fassen.

II.

α. Ueber den α-Monothio-di-acetessigsäure-aethylester.

$(CH_3\,CO\,CH\,CO\,OC_2\,H_5)_2\,S.$

Wie schon erwähnt, wurde der Thiacetessigester oder, wie nach dem Vorschlage von Delisle[1]) diese Verbindung zweckmässiger genannt wird, der α-Monothio-diacetessigsäure-aethylester, zuerst von Hübner dargestellt, indem er Halbchlorschwefel auf Natracetessigester einwirken liess. Nach seinem Ableben führte v. Buchka die unvollendet gebliebene Untersuchung dieser Substanz weiter fort und fand, dass die Umsetzung des Natracetessigesters mit Halbchlorschwefel nach folgender Gleichung sich vollzieht: $2\,CH_3\,CO\,CH\,Na\,CO\,OC_2\,H_5 + S_2\,Cl_2 = C_{12}\,H_{18}\,O_6\,S + S + 2\,Na\,Cl.$

Es scheidet sich hierbei Schwefel und Chlornatrium aus, und α-Thio-di-acetessigester wird gebildet Auf Grund dieser Bildungsweise stellte v. Buchka für diesen Körper die Constitutionsformel:

[1]) Ann. 260. p. 264.

$$CH_3\,CO\,CH\,CO\,OC_2\,H_5$$
$$\backslash$$
$$S$$
$$/$$
$$CH_3CO\,CH\,CO\,OC_2\,H_5$$

auf. [1])

Später wurde der α-Thio-di-acetessigester von Delisle aus Zweifach Chlorschwefel und Acetessigester erhalten [2]): $2.\,C_6\,H_{10}\,O_3 + SCl_2 = C_{12}\,H_{18}\,O_6\,S + 2\,HCl$.

Schönbrodt [3]) dagegen erhielt diesen Körper durch Einwirkung von Schwefel in Benzollösung auf Kupferacetessigester nach folgender Gleichung:

$$C_{12}\,H_{18}\,O_6\,Cu + S_2 = C_{12}\,H_{18}\,O_6\,S + Cu\,S.$$

Endlich stellten Michaelis und Philipps [4]) den α-Thiodi-acetessigester aus Thionylchlorid und Acetessigester dar. Bei dieser Reaction wird Thionylchlorid in Zweifach-Chlorschwefel und Sulfurylchlorid gespalten und dadurch die Bildung des α-Thio-di-acetessigesters verständlich:

$$2\,SO\,Cl_2 = SCl_2 + SO_2\,Cl_2$$

Alle diese Bildungsweisen stehen in vollem Einklange mit der angenommenen Constitutionsformel, die auch durch die Untersuchungen von Sprague über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf α-Thio-di-acetessigester in vollem Maasse bestätigt wurde.

Es schien mir nun von Interesse festzustellen, ob der α-Thio-di-acetessigester sich in seinen Reaktionen dem Acetessigester analog verhalte, und ich untersuchte daher sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien.

a) Verhalten des α-Thio-di-acetessigesters gegen die Metalle.

Da ein Natriumsalz $C_{12}\,H_{16}\,O_6\,S\,Na_2$ des α-Thio-di-acetessigesters schon v. Buchka und Pampel [5]) dar-

[1]) B. XVIII. 2090.
[2]) B. XX. 2008.
[3]) Ann. 253. p. 168.
[4]) B. XXIII. 559.
[5]) B. XXII. 2546.

gestellt war durch Eintragen der berechneten Menge Natrium in eine ätherische Lösung des α-Thio-di-acetessigesters, und somit der Beweis geliefert war, dass auch im α-Thio-di-acetessigester noch zwei vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, versuchte ich dem entsprechend ein Kupfersalz darzustellen.

Der α-Thio-di-acetessigester (2,9 gr.) wurde in 215cc $^1/_{10}$ N. Ammoniak gelöst, auf 50° erwärmt, etwas Alkohol zugesetzt, dann eine Lösung von 2,4 gr. Kupfersulfat hinzugefügt. Es schied sich ein grauschwarzer Niederschlag ab, der abfiltriert und mit heissem Wasser und etwas Alkohol solange ausgewaschen wurde, bis kein Kupfer mehr nachweisbar war. Obwohl sich also hier anscheinend ein Kupfersalz gebildet hatte, konnte ich dasselbe doch nicht in analysenreinem Zustande erhalten. Ich schlug daher einen zweiten Weg zur Darstellung dieses Salzes ein.

Der α-Thio-di-acetessigester wurde in Alkohol gelöst und mit der Lösung des Kupfersulfates zusammengebracht, vom ungelösten abfiltriert, und in das Filtrat langsam eine $^1/_{10}$ N. Ammoniaklösung eingetragen Der entstandene Niederschlag wurde wie vorhin behandelt. Wieder ergaben die Analysen auch hier einen viel zu hohen Kupfergehalt, sodass ich von der Darstellung eines Kupfersalzes daher Abstand nahm.

Ein in gleicher Weise angestellter Versuch, ein Bleisalz herzustellen, misslang ebenfalls, und ich ziehe hieraus den Schluss, dass die Salze des α-Thio-di-acetessigesters wenig beständiger Natur sind.

b) Versuche zur Einführung von Alkylgruppen in den α-Thio-di-acetessigester.

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters ist unter anderem auch dadurch bedingt, dass beide Wasserstoffatome der Methylengruppe nach einander

durch Alkylreste ersetzt werden können, und dass die so entstehenden alkylierten Acetessigester sich wie die Muttersubstanz verhalten. Es war nun von Interesse zu sehen, ob auch der α-Thio-di-acetessigester diese Eigenschaft zeige. Zu diesem Zweck wurden 4,6 gr. metallisches Natrium in 100 gr Methylalkohol gelöst, ferner eine Lösung von 29 gr. α-Thio-di-acetessigester in 250 gr. Methylalkohol bereitet. Sodann wurde die erhaltene Lösung des Natriummethylalkoholates zu der des α-Thio-di-acetessigesters hinzugegeben. Es fällt sofort das Natriumsalz aus. Darauf wurden langsam 43 gr. Methyljodid hinzugefügt, und das Gemenge auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser übergossen. Wegen der schweren Flüchtigkeit der Substanz wurde sie im luftverdünnten Raume bei 11—13 mm. Druck destilliert. Die bei verschiedenen Wärmegraden aufgefangenen Fraktionen zeigten einen unangenehmen Merkaptangeruch. Es gelang aber nicht, eine einheitliche Verbindung zu isolieren, vielmehr scheint ein Zerfall unter Bildung von Sulfiden statt zu finden.

Ein gleicher Versuch mit Aethyljodid unter denselben Versuchsmaassregeln führte zu keinem besseren Resultate.

c. Verhalten des α-Thio-di-acetessigesters gegen Diazobenzolsulfat.

Da es V. Meyer und Züblin[1]) gelungen war, in dem Acetessigester ein Wasserstoffatom bei Einwirkung von Diazosalzen durch die Diazogruppe zu ersetzen, untersuchte ich die Einwirkung einer Lösung von Diazobenzolsulfat auf den α-Thio-di-acetessigester.

Zu diesem Zwecke wurden 31 gr Anilin (1 Mol.) in 63 gr konz. Schwefelsäure (2 Mol) und 200 gr.

[1]) B. X. 2075 und VI. 1417.

Wasser gelöst. In dieses Gemisch wurden langsam 48 gr α-Thio-di-acetessigester ($^1/_2$ Mol) eingetragen, gut gekühlt und hierzu schnell unter gutem Umrühren mittelst einer Turbine 23 gr Natriumnitrit in 50 gr Wasser, und 19 gr Kaliumhydroxyd in 50 gr Wasser gelöst gegeben. Doch gelingt es trotz Anwendung der grössten Vorsicht nicht, eine einheitliche Substanz zu isolieren, vielmehr scheidet sich aus der Lösung sofort ein harziger Körper aus, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Auch dieser Versuch wurde daher aufgegeben.

d. Verhalten des α-Thio-di-acetessigesters gegen Alkalien.

Bekanntlich kann man den Acetessigester durch Alkalien und Barytwasser zerlegen, und zwar liefert verdünntes wässriges Alkali und Barytwasser in der Kälte zunächst die Acetessigsäure, dann Kohlensäure, Aceton und Alkohol (Ketonspaltung) (Ceresole[1]):

$$CH_3\ CO\ CH_2\ COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 - CO - CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH,$$

sehr konzentrierte alkoholische Kalilösung hingegen überwiegend zwei Moleküle Essigsäure und Alkohol (Säurespaltung) (Wislicenus.[2]):

$$CH_3\ CO\ CH_2\ COOC_2H_5 + 2\ H_2O = CH_3\ COOH + CH_3COOH + C_2H_5OH.$$

Ich versuchte daher auch den α-Thio-di-acetessigester zu verseifen. Der Versuch wurde mit Barythydrat angestellt.

21,7 gr Barythydrat wurden in Wasser gelöst, und 10 gr α-Thiodiacetessigester eingetragen. Das Gemisch wurde einige Tage sich selbst überlassen, dann vom Ungelösten abfiltriert, und das angesäuerte Filtrat mit Aether ausgezogen. Der nach Abdestillieren des Aethers hinter bleibende Rückstand wurde mit Barium-

[1]) B. XV. 1327 und 1872.
[2]) Ann. 190, 275.

karbonat neutralisiert, aufgekocht, filtriert und längere Zeit über Schwefelsäure gestellt; doch blieb die Substanz eine schmutzige, syrupartige Masse, die nicht fest wurde, auch nicht gereinigt werden konnte, sodass auch dieser Versuch nicht zum gewünschten Resultat führte.

Aus den vorstehend angeführten Versuchen ergiebt sich also, dass der α-Thio-di-acetessigester zwar noch zwei durch Natrium vertretbare Wasserstoffatome enthält, dahingegen gelingt es aber nicht mehr, auch andere Metalle, wie beim Acetessigester, in den α-Thio-di-acetessigester einzuführen. Ebensowenig ist es möglich, die durch Metall noch ersetzbaren Wasserstoffatome der Verbindung durch Alkylreste oder durch Diazoreste zu ersetzen. Vielmehr tritt hierbei und ebenso auch bei der Einwirkung von Alkalien sofort ein tiefgehender Zerfall ein. Es ist das in vollem Einklange mit der schon früher von v. Buchka, wie auch von Delisle[1]) gemachten Beobachtung, dass der α-Thio-di-acetessigester leicht auch bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zerfällt.

e. Verhalten des α-Thio-di-acetessigesters gegen Phenole bei Gegenwart von Schwefelsäure.

v. Pechmann und Duisberg[2]) bekamen bei der Einwirkung von Phenolen auf Acetessigester und die einfach substituierten Derivate desselben bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Verbindungen, die als in der Seitenkette substituierte Cumarine anzusehen sind:

$$C_6H_5OH + (OH)C(CH_3) = \begin{array}{l} CH \\ | \\ HO - CO \end{array} =$$

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C(CH_3) = CH \\ \diagdown O \qquad\quad | \\ \qquad\quad - CO \end{array} + 2\,H_2O$$

[1]) Ann. 260. p. 264.

[2]) B. XVI. 2119. — XVII. 2191.

Ich machte nun dieselben Versuche mit α-Thio-di-acetessigester und, obgleich ich die entstandenen Körper nicht weiter untersucht habe, scheinen mir doch die schönen Farbenreaktionen, die ich dabei fand, erwähnenswert. Löst man den α-Thio-di-acetessigester in konzentrierter Schwefelsäure, lässt dazu die schwefelsaure Lösung der Phenole fliessen und erwärmt etwas, so entstehen die nachfolgenden Färbungen:

Phenol	— violett
Resorcin	— schön blau
Hydrochinon	— schön violett-rot
Brenzcatechin	— erst schmutzig braun, dann oliv
Pyrogallol	— rein violett
Phloroglucin	— pfauenblau
Orcin	— schön dunkelblau
Thymol	— violett rot.

Es ist bemerkenswert, dass ähnliche Farbenerscheinungen bei der Condensation des Acetessigesters mit Phenolen nach den Angaben von v. Pechmann nicht auftreten.

β. Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Acetessigester.

Wie schon erwähnt, bildet sich bei der Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Acetessigester vorwiegend der α-Monothiodiacetessigester, doch lag die Vermutung nahe, ob nicht auch ein α-Dithiodiacetessigester daneben entstehe. Da ein solcher Körper aus den Laugen auch nach mehrmonatlichem Stehen durch Krystallisation nicht erhalten wurde, kondensierte ich die bei der Darstellung des Monosulfides erhaltenen letzten Laugen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Nach zweitägigem Stehen hatten sich gelbrote Krystalle abgeschieden, die mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 148°C zeigten. Diese Krystalle wurden nun mit verdünntem Ammoniak in der Kälte behandelt,

von der nicht gelösten braunroten Substanz abfiltriert und das ammoniakalische Filtrat mit Essigsäure versetzt. Sofort fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich am Zersetzungspunkt 182°C unschwer als Thiodi-phenylmethylpyrazolon erkennen lässt. Die vom Ammoniak nicht gelöste braunrothe Substanz wurde leicht aus Alkohol umkrystallisiert, und ergab den Schmelzpunkt 156°C., also den des Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazons von Knorr[1]). In geringer Menge entsteht hierbei auch das Bisphenylmethylpyrazolon, kenntlich an der Pyrazolblaureaktion.

Es werden also bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf die erwähnten Laugen die gleichen Zersetzungsprodukte erhalten wie aus dem α-Thiodiacetessigester, und die Entstehung des Thio-diphenylmethylpyrazolons lässt darauf schliessen, dass jedenfalls auch noch der α-Thiodiacetessigester selbst sich, wenn auch in geringer Menge, in den Laugen befand. Dass diesem Körper auch noch andere Verbindungen beigemengt waren, geht allerdings daraus hervor, dass diese letzten Laugen nicht mehr krystallisierten, und bei der Analyse einen erheblich zu hohen Schwefelgehalt zeigten. Es ist nach dem vorliegenden Versuche nicht ausgeschlossen, dass in diesen Beimengungen der Dithiodiacetessigester enthalten war, da eine solche Verbindung beim Behandeln mit überschüssigem Phenylhydrazin die gleichen Umwandlungsprodukte wie der Monothiodiacetessigester geben muss. Da ich ein solches Disulfid selbst aber in keiner Weise isolieren konnte, gab ich den Versuch auf.

III.

Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Acetessigsäuremethylester. 1. α-Thiodiacetessigsäuremethylester $(C_5H_7O_3)_2S$.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit der bei der

[1]) Ann. 238. p. 183 und 197.

Bildung des α-Thiodiacetessigsäureesters vor sich gehenden Reaktion festzustellen, untersuchte ich die Einwirkung von Halbchlorschwefel auf den Acetessigsäuremethylester.

5 gr Acetessigsäuremethylester wurden mit 2,9 gr Halbchlorschwefel in Chloroformlösung zusammengebracht. Analog der Einwirkung des Halbchlorschwefels auf den Acetessigsäureaethylester bildete sich hierbei vorwiegend das Monosulfid, daneben in geringen Mengen ein Tetrasulfid. Der α-Tetrathiodiacetessigsäuremethylester krystallisiert aus den Laugen neben den feinen Nadeln des Monosulfides in derben Krystallen als Nebenproduct. Man kann es von letzterem nur trennen durch anhaltendes Auswaschen mit kaltem Aether. Im Uebrigen sind die Lösungsverhältnisse ganz dieselben. Der α-Thiodiacetessigsäuremethylester krystallisierte schnell aus, wurde abgesaugt und umkrystallisiert. Aus Alkohol kam er in feinen Nädelchen und aus Aether in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 85° C. heraus. Die Analyse ergab Folgendes:

I) 0,3734 gr Substanz gaben 0,6290 gr Kohlensäure und 0,1793 gr Wasser.

II) 0,2030 gr Substanz gaben 0,3398 gr Kohlensäure und 0,1021 gr Wasser.

III) 0,3234 gr Substanz gaben 0,5460 gr Kohlensäure [1]).

IV) 0,1266 gr Substanz gaben 0,1140 gr Baryumsulfat.

V) 0,1203 gr Substanz gaben 0,1070 gr Baryumsulfat.

	Gefunden:					Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6S$:
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	45,94	45,65	46,06	—	—	45,80 p. Ct.
H	5,33	5,57	—	—	—	5,34 „ „
S	—	—	—	12,38	12,23	12,21 „ „

Die Bildungsweise geht analog derjenigen der Aethylverbindung vor sich nach der Gleichung:

[1]) Die Wasserstoffbestimmung missglückte leider.

$$2\ CH_3COCH_2COOCH_3 + SCl_2 = 2\ HCl$$

$$\begin{array}{ll} & CH_3COCH\,COOCH_3 \\ + & \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown S \\ & \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagup \\ & CH_3COCH\,COOCH_3 \end{array}$$

In der Lösung wird durch Eisenchlorid eine nicht ganz so intensive Dunkelrotfärbung hervorgerufen, wie bei der Aethylverbindung.

Condensation des α-Thiodiacetessigsäuremethylesters mit Phenylhydrazin.

Um zu sehen, ob der α-Thiodiacetessigsäuremethylester eine analoge Konstitution besitzt, wie der α-Thiodiacetessigsäureaethylester, wurde 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Phenylhydrazin in Eisessigösung zusammengebracht. Die anfangs gelbe Lösung rötete sich stark, und nach einigen Stunden schieden sich gelbe Krystalle aus, die scharf abgesaugt, und sorgfältig über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Krystalle wurden nun in Wasser suspendiert, mit Ammoniak gelöst, und die filtrierte Lösung mit verdünnter Essigsäure gefällt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es stellte sich nun heraus, dass sich der Hauptsache nach das Bisphenylmethylpyrazolon gebildet hatte, kenntlich an der Pyrazolblaureaktion von Knorr[1]). Die Substanz giebt nämlich in Alkali gelöst auf Zusatz von Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure einen dunkelblauen Niederschlag, der von Chloroform wieder mit blauer Farbe gelöst wird.

Neben dem Bisphenylmethylpyrazolon bildet sich das Thiodi-phenylmethylpyrazolon, das daran erkannt wurde, dass es beim Erhitzen auf 182°—183° C. sich

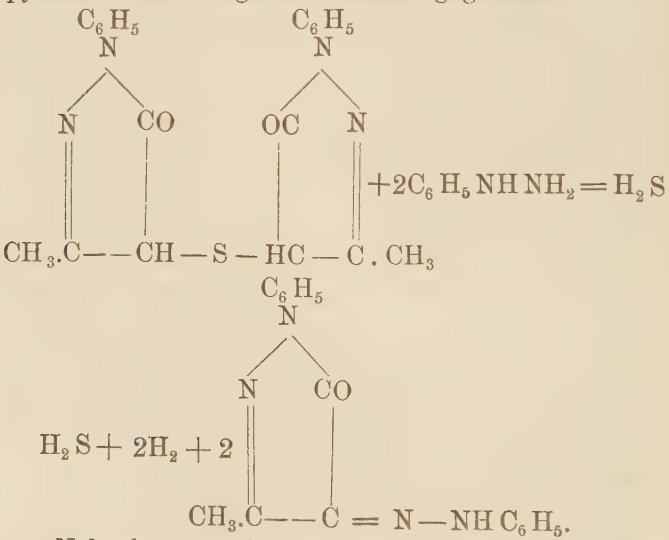
---

[1]) Ann. 238. 171.

ohne zu schmelzen, zersetzte[1]), und das aus dem Methylester folgendermassen sich bildete:

$$(C_5H_7O_3)_2S + 2\ C_6H_5NHNH_2 = 2\ H_2O + 2\ CH_3OH + C_{20}H_{18}O_2S.$$

Erhitzt man den α-Thiodiacetessigsäuremethylester (1 Mol.) mit überschüssigem Phenylhydrazin (4 Mol.) in einem Kolben, in welchen man Kohlensäure einleitet, auf 100° C., so entsteht eine rote Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 158° C. ergiebt, mithin identisch ist mit dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon von Knorr, und die Formel $C_{16}H_{14}N_4O$ besitzt. Die Verbindung hat sich aus dem zuerst entstandenen Thiophenylmethylpyrazolon nach folgender Gleichung gebildet:



Nebenher entsteht auch hier in kleiner Menge das Bisphenylmethylpyrazolon. Es verhält sich hiernach der α-Thiodiacetessigsäuremethylester genau so wie der α-Thiodiacetessigsäureaethylester, und da auch die Entstehungsweise die gleiche ist, so ist man berechtigt, anzunehmen, dass die Constitution des α-Thiodiacet-

[1]) Sprague, Diss. p. 22.

essigsäuremethylesters vollständig der des α-Thiodiacetessigsäureaethylesters entspricht und durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

$$CH_3\,CO\,CH\,COOCH_3$$
$$\diagdown\!\diagup\ S$$
$$CH_3\,CO\,CH\,COOCH_3.$$

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch der a-Thiodiacetessigsäuremethylester mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenolen ähnliche Farbenreaktionen wie der α-Thiodiacetessigsäureaethylester giebt. Der Unterschied in dem Verhalten beider Verbindungen wird am besten aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Verhalten des	
	α-Thiodiacetessigsäureaethylesters:	α-Thiodiacetessigsäuremethylesters:
gegen:		
Phenol	schwach rot, beim Erwärmen violett	schmutzig violett
Resorcin	schön blau	schmutzig blau
Hydrochinon	schön violett-rot	schön violettrot, wie Kaliumpermanganatlösung
Brenzcatechin	erst schmutzigbraun, dann oliv	erst schmutzigbraun, dann oliv
Pyrogallol	rein violett	schmutzig violett
Phoroglucin	pfauen-blau	dunkel violett, rötet sich bald
Orcin	schön dunkelblau	dunkel violett, rötet sich bald
Thymol	violett-rot	schmutzigviolettrot.

2. α-Tetrathiodiacetessigsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_6S_4$.

Die α-Tetrathiodiacetessigsäuremethylesterverbindung entsteht als Nebenproduct in kleiner Menge bei

der Einwirkung von Halbchlorschwefel auf den Acetessigsäuremethylester. Die Trennung beider Verbindungen von einander ist bereits oben bei dem α-Thiodiacetessigsäuremethylester besprochen.

Da es schwer ist, beide Verbindungen völlig zu trennen, gelang es nicht, eine genaue Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zu erhalten. Die Substanz wird bei 86° C. weich und ist bei 91° C. geschmolzen. Die aus Alkohol in schönen gelben Krystallen ausfallende Substanz wurde analysiert. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,1387 gr Substanz gaben 0,1766 gr Kohlensäure und 0,0582 gr Wasser.
II. 0,1528 gr Substanz gaben 0,1946 gr Kohlensäure und —[1]) gr Wasser.
III. 0,1354 gr Substanz gaben — gr[1]) Kohlensäure und 0,0597 gr Wasser.
IV. 0,1274 gr Substanz gaben 0,3373 gr Baryumsulfat
V. 0,1200 gr Substanz gaben 0,3144 gr Baryumsulfat.

	Gefunden:					Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6S_4$:
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	34,72	34,73	—	—	—	33,7 p. C.
H	4,66	—	4,9	—	—	3,37 „ „
S	—	—	—	36,42	36,04	35,95 „ „

Da sich das Tetrasulfid nur in sehr geringer Menge bildet und mir nur sehr wenig Material zu Gebote stand, konnten charakteristische Reaktionen leider nicht festgestellt werden. Doch zeigt die Analyse dass hier gleiche Moleküle von Acetessigsäuremethylester und Halbchlorschwefel in Reaktion treten, und verläuft die Reaktion wahrscheinlich nach folgender Weise:

---

[1]) Die Wasserstoffbestimmung bei II und die Kohlenstoffbestimmung bei III missglückte leider.

$$2\ CH_3COCH_2COOCH_3 + 2\ S_2Cl_2 = 4\ HCl$$
$$CH_3CO\,C\,COOCH_3$$
$$+ \quad S_2 \diagup\diagdown S_2$$
$$CH_3CO\,C\,COOCH_3$$

IV.

Einwirkung von Chlorschwefel auf substituierte Acetessigester und Benzoylessigester.

Da die Einwirkung von Chlorschwefel auf den Acetessigsäureaethyl- und Acetessigsäuremethylester in so glatter Weise vor sich geht, untersuchte ich die Einwirkung des Chlorschwefels auf substituierte Acetessigester und zwar:

1) Methylacetessigester
$CH_3COCHCH_3COOC_2H_5$,

2) Benzylacetessigester
$CH_3COCHCH_2C_6H_5COOC_2H_5$,

sowie auf

3) Benzoylessigester $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$

Die Substanzen wurden im Verhältniss von 2:1 in Chloroform- oder Chlorkohlenstofflösung unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln zusammengebracht. Es trat Salzsäureentwicklung auf. Die Reaktionsgemische wurden auf dem Wasserbade erwärmt, doch hinterblieben nach Verdunsten des Lösungsmittels gelbe, auch nach langem Stehen nicht festwerdende Syrupe. Da dieselben nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnten, versuchte ich dieselben sofort durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in Pyrazolonderivate überzuführen, in der Hoffnung, dass diese grössere Neigung zum Krystallisieren zeigten. Indessen gelang es auch so nicht, feste Körper zu bekommen, sondern es entstehen beim Erhitzen im Oelbad auf 140° C.

braune, nicht fest werdende Syrupe unter Ausscheidung von Schwefel.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass während in dem Acetessigsäureaethyl- und methylester ein Wasserstoffatom leicht durch Schwefel ersetzt werden kann, die Ersetzung des zweiten in den einfach alkylierten Acetessigestern noch vorhandenen Methylenwasserstoffatoms durch Schwefel nicht mehr möglich ist, und da auch der andere Weg, zu alkylierten Thiodiacetessigestern zu gelangen, durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Natriumsalz des α-Thiodiacetessigesters, nicht zum Ziele geführt hatte, so musste von der Darstellung solcher homologer Thiodiacetessigester Abstand genommen werden.

V.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Verbindungen der Pyrazolongruppe.

Condensiert man den Acetessigester und die substituierten Produkte desselben mit Hydrazinen, so kommt man zu den Pyrazolonen, von denen Knorr[1]) eine grosse Anzahl dargestellt. In diesen Verbindungen findet sich nach Knorr noch eine CH_2-Gruppe mit einem durch Metall vertretbaren Wasserstoffatom. Es war daher von Interesse, zu sehen, ob man dieses Wasserstoffatom auch durch Schwefel ersetzen könne. Ich stellte mir daher eine Reihe von Pyrazolonen dar, und liess Chlorschwefel darauf einwirken. Auf das erste Condensationsprodukt dieser Reihe, das Phenylmethylpyrazolon, aus Phenylhydrazin und Acetessigester hergestellt, liess schon Sprague[2]) Zweifach-Chlorschwefel einwirken und beobachtete, dass dabei das Thiodi-phenyl methylpyrazolon entstehe nach der Gleichung:

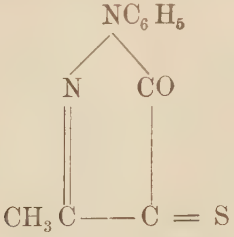
$$2\ C_{10}H_{10}N_2O + SCl_2 = C_{20}H_{18}N_4O_2S + 2\ HCl.$$

1) Ann. 238. 147.

2) Göttingen 1890, Diss. p. 21.

In seiner Dissertation giebt Sprague p. 40 an, dass er bei der Einwirkung von Chlorschwefel (Zweifach-Chlorschwefel) auf das Phenylmethylpyrazolon noch einen zweiten, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen, in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körper erhalten habe, welcher mit salpetriger Säure die Pyrazolblaureaktion nicht gab, und beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in ein rotes Hydrazon überging.

Ferner beschreibt Sprague ebenda eine Verbindung, welche bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den α-Thiodiacetessigester neben dem Thiodiphenylmethylpyrazolon und anderen Produkten sich bildet, und die in reichlicher Menge entsteht, wenn man die Condensation beider Verbindungen ohne Verdünnen mit einem Lösungsmittel und bei nicht zu hoher Temperatur vornimmt.[1]) Die Verbindung zeigte die gleichen Eigenschaften wie der oben erwähnte aus Zweifach-Chlorschwefel und Phenylmethylpyrazolon erhaltene Körper; er war unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln, löste sich aber in Alkalien auf und wurde durch verdünnte Säuren aus der Lösung wieder abgeschieden. Sprague stellte fest, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $C_{10}H_8N_2SO$ am einfachsten ausgedrückt würde. Da die Verbindung sich mit Phenylhydrazin unter Bildung von Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon umsetzt, so stellt Sprague es als möglich hin, dass der Körper ein Thioketon von der Formel:



1) Göttingen 1890, Diss. p. 35.
2) ibidem p. 37.

sei, hob aber gleichzeitig hervor, dass er wahrscheinlich ein höheres Molekulargewicht habe, weil diese Verbindung in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, und ausserdem nicht schmelzbar ist, während die Muttersubstanz dieses Körpers, das Phenylmethylpyrazolon, leicht löslich und leicht schmelzbar ist.

Obwohl nun Sprague in seiner Arbeit darauf hinwies, dass beide Körper sehr ähnlich seien, so war doch eine Identität bisher so lange schwer anzunehmen, als nicht die Entstehung derselben aufgeklärt war. Es schien als möglich, dass dem Körper nicht die Formel $C_{10}H_8N_2SO$, sondern $C_{20}H_{16}N_4S_2O_2$ oder $C_{20}H_{18}N_4S_2O_2$ zukomme, und dass die Verbindung, welche sich von dem α-Thiodi-phenylmethylpyrazolon $C_{20}H_{18}N_4SO_2$ nur durch ein Schwefelatom unterschied, eine analoge Zusammensetzung habe und ein Dithiodiphenylmethylpyrazolon $C_{20}H_{18}N_4S_2O_2$ sein würde. — Der Versuch hat diese Erwartungen in der That bestätigt.

α. Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Phenylmethylpyrazolon.

Dithiodiphenylmethylpyrazolon
$C_{20}H_{18}N_4S_2O_2$.

5 gr (2 Mol) Phenylmethylpyrazolon wurden in soviel Chloroform gelöst, dass die Lösung beim Erkalten klar blieb, und dazu langsam unter Abkühlung 1,9 gr (1 Mol) Halbchlorschwefel, mit etwas Chloroform verdünnt, gegeben. Bedeutend schneller, als bei Bildung des Thiodi-phenylmethylpyrazolons schied sich ein gelber Krystallbrei aus. Dieser wurde abfiltriert und mit Aether gewaschen. Die Verbindung sieht hellgelb aus und ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich; sie löst sich aber in Alkalien. Zur Reinigung wurde sie mehrfach in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Essigsäure ausgefällt. Das Aussehen bleibt unverändert. Die Substanz bräunt sich

bei 285° C. und zersetzt sich oberhalb 300° C. Für die Analyse wurde sie bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,2630 gr Substanz gaben 0,5599 gr Kohlensäure und 0,1111 gr Wasser.

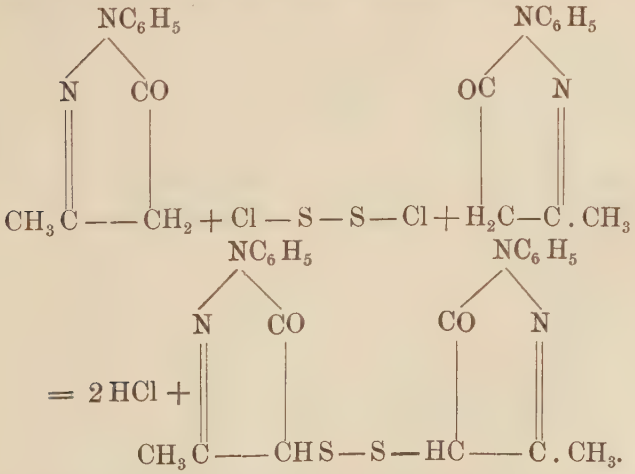
II. 0.2184 gr Substanz gaben 25,2 cc feuchten Stickstoff bei 15° C. und 760 mm Druck.

III. 0,1879 gr Substanz gaben 0,2173 gr Baryumsulfat.

IV. 0,1923 gr Substanz gaben 0,2212 gr Baryumsulfat.

	Gefunden:				Berechnet für die Formel $C_{20}H_{18}N_4O_2S_2$:
	I.	II.	III.	IV.	
C	58,05	—	—	—	58,52 p. Ct.
H	4,6	—	—	—	4,3 „ „
N	—	13,51	—	—	13,65 „ „
S	—	—	15,88	15,80	15,60 „ „

Danach ist hier in der That eine Verbindung von der angenommenen Zusammensetzung entstanden, und die Entstehung derselben erklärt sich nach Analogie der Bildung des Thiodiphenylmethylpyrazolons:

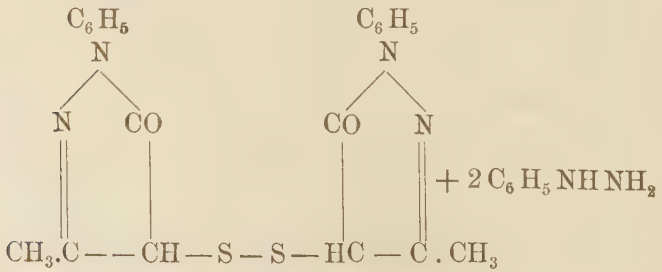


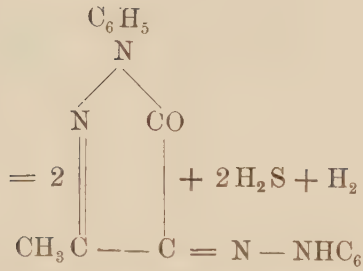
Dadurch erklärt es sich nun gleichzeitig auch, dass Sprague diese Verbindung durch Einwirkung von

Zweifachchlorschwefel auf das Phenylmethylpyrazolon als Nebenprodukt erhielt.

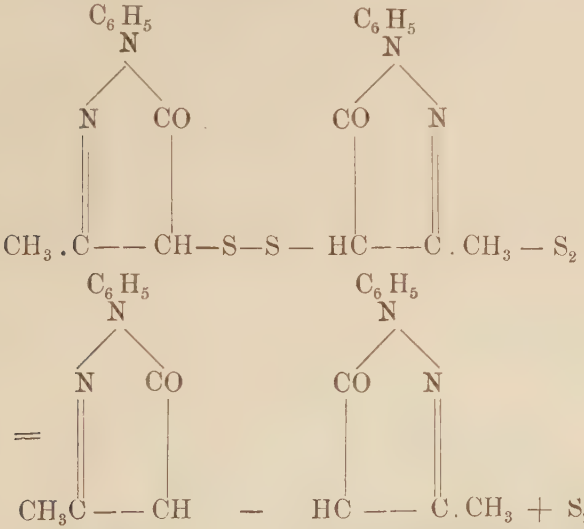
Bekanntlich ist der Zweifach-Chlorschwefel nicht sehr beständig und zersetzt sich leicht unter Abgabe von Chlor und Bildung von Halbchlor-Schwefel. Offenbar waren dem von Sprague verwandten Zweifach-Chlorschwefel kleine Mengen von Halbchlorschwefel beigemengt, und dieser setzte sich mit dem Phenylmethylpyrazolon unter Bildung von Dithio-diphenylmethylpyrazolon um. Schwieriger aber erklärt sich die Entstehung dieser Verbindung bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Thiodiacetessigester. Wenn ein solches Disulfid aus dem α-Thiodiacetessigester sich bilden soll, so muss der α-Thiodiacetessigester geringe Mengen von Dithiodiacetessigester beigemengt enthalten haben. Ich habe aber bereits oben erwähnt, dass es mir nicht gelungen ist, die Anwesenheit eines solchen Disulfides unzweifelhaft nachzuweisen.

Erhitzt man Dithiodiphenylmethylpyrazolon, wie das Monothiodi-phenylmethylpyrazolon mit überschüssigem Phenylhydrazin, so entsteht die in Alkohol lösliche rote Verbindung, die bei 156° C. schmilzt und von Knorr als Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon bezeichnet wird; ausserdem entsteht das Bisphenylmethylpyrazolon, kenntlich an der Pyrazolblaureaction. Die erstere Verbindung, das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, bildet sich nach der Gleichung:





Das Bisphenylmethylpyrazolon entsteht, indem aus dem Dithiodiphenylmethylpyrazolon 2 Schwefelatome ausgeschieden werden:



Da der Methyl —, der Benzylacetessigester und der Benzoylessigester sich mit Chlorschwefel nicht in glatter Weise umsetzen, versuchte ich, ob die sich von diesen substituierten Acetessigestern durch Condensation mit Phenylhydrazin ableitenden Pyrazolderivate leichter mit Chlorschwefel reagieren würden.

β. 1, Einwirkung von Chlorschwefel auf Dimethylphenylpyrazolon $C_{11}H_{12}N_2O$.

Unter den mehrfach erwähnten Bedingungen liess

ich Chlorschwefel auf Dimethylphenylpyrazolon einwirken. Es findet eine geringe Salzsäureentwicklung statt, die auch beim Aufkochen der Chloroformlösung nicht heftiger wurde. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 117°—120° C. ergaben. (Dimethylphenylpyrazolon zeigt denselben Schmelzpunkt). Die Substanz war schwefelfrei, aber chlorhaltig. Krystallisiert man sie aus Wasser um, so hinterbleibt ein Syrup, der beim Uebergiessen mit konzentrierter Salzsäure wieder fest wird; es liegt also offenbar ein salzsaures Salz vor, das beim Kochen mit Wasser teilweise zerlegt wird. Da ich auf diese Weise nicht zu einem schwefelhaltigen Körper kam, machte ich den Versuch noch einmal in Tetrachlorkohlenstofflösung, doch fiel nach dem Zugeben des Chlorschwefels der grösste Teil des unveränderten Produktes wieder aus. Es gelingt also auch auf diese Weise nicht ein Thio-di-phenyldimethylpyrazolon darzustellen.

2. Einwirkung von Chlorschwefel auf Phenylmethylbenzylpyrazolon $C_{17}H_{16}N_2O$.

α) Darstellung des Methyl-phenyl-benzylpyrazolons.

Dieses Pyrazolon war bisher noch nicht dargestellt worden. Zur Darstellung desselben wurden 10 gr Benzylacetessigester und 4,9 gr Phenylhydrazin in Eisessig gelöst und unter Abkühlung zusammengebracht, etwa eine Stunde im Rundkolben mit Steigrohr gekocht und dann in Wasser gegossen. Der entstandene Krystallbrei wurde aus Alkohol umkrystallisiert, und ein schönes, gelbes Pyrazolon vom Schmelzpunkt 130° C. erhalten. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,3058 gr Substanz gaben 0,8685 gr Kohlensäure und 0,1748 gr Wasser.

II. 0,2726 gr Substanz gaben 0,7749 gr Kohlensäure und 0,1556 gr Wasser.
III. 0,2658 gr Substanz gaben 0,7622 gr Kohlensäure und 0,1521 gr Wasser.
IV. 0,2380 gr Substanz gaben 22,8 cc feuchten Stickstoff bei 748 mm Druck und 20 C°.
V. 0,2131 gr Substanz gaben 20,6 cc feuchten Stickstoff bei 745 mm Druck und 20° C°.

	Gefunden:					Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{17}H_{16}N_2O$.:
C.	77,45	77,19	77,41	—	—	77,23 pCt.
H.	6,35	6,33	6,29	—	—	6,07 „
N.	—	—	—	10,78	10,36	10,63 „

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und unlöslich in Ligroin.

b. Einwirkung von Chlorschwefel auf

Phenylmethylbenzylpyrazolon.

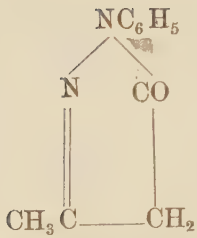
Die Einwirkung von Chlorschwefel auf Methylphenylbenzylpyrazolon verläuft gleichfalls ohne Ergebniss, und es gelingt nicht, einen gut characterisirten Körper zu fassen.

3. Einwirkung von Chlorschwefel auf Diphenylpyrazolon.

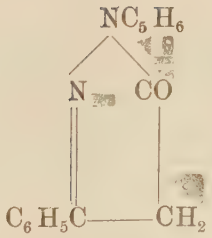
Da der Halbchlorschwefel wie der Zweifach-Chlorschwefel sich mit dem Phenylmethylpyrazolon so leicht unter Bildung gut charakterisierter Verbindungen umsetzt, lag es nahe, zu versuchen, ob auch das aus dem Benzoylessigester und Phenylhydrazin entstehende Diphenylpyrazolon sich ähnlich verhalten würde, da Knorr[1]) für diese Verbindung eine ähnliche Constitution, wie für das Phenylmethylpyrazolon annimmt:

---

[1]) B. XVIII. 311.



Phenylmethylpyrazolon



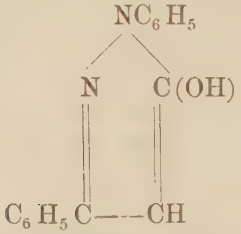
Diphenylpyrazolon

Ich stellte mir daher zunächst das Diphenylpyrazolon nach den Angaben von Knorr dar, und liess auf dasselbe Halbchlorschwefel einwirken.

3 gr Diphenylpyrazolon und 0,65 gr Chlorschwefel wurden unter den oft erwähnten Vorsichtsmaassregeln zusammengebracht, nach einigen Stunden das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Ammoniak ausgezogen und mit Essigsäure gefällt; die umkrystallisierte Substanz zeigte sich schwefelfrei und hatte den Schmelzpunkt 137° C., also den des ursprünglichen Diphenylpyrazolons. Der vom Ammoniak nicht gelöste Rückstand löste sich glatt in Eisessig, doch wurde ein fester Körper auch nach wochenlangem Stehen nicht erhalten.

Es erweist sich mithin das Diphenylpyrazolon erheblich widerstandsfähiger gegen Chlorschwefel als das Phenylmethylpyrazolon, eine Thatsache, die sehr auffallend erscheinen muss, wenn beiden Verbindungen eine analoge Konstitution zukommt, denn es ist nicht anzunehmen, dass die zweite Phenylgruppe in dem Diphenylpyrazolon einen derartigen Einfluss ausüben sollte, dass das Wasserstoffatom der Methylengruppe schwieriger vertretbar würde. Verhält sich doch auch der Benzoylessigester $C_6H_6COCH_2COOC_2H_5$ in dieser Hinsicht wie der Acetessigester. Anderseits reicht diese Beobachtung aber auch nicht aus, um an Stelle der von Knorr angenommenen Konstitutionsformel des Diphenylpyrazolons eine andere zu setzen. Vielleicht findet dieses aber eine Erklärung darin, dass das Di-

phenylpyrazolon nicht die angenommene Konstitutionsformel, sondern die folgende isomere besitzt:



und dass das Wasserstoffatom der CH.Gruppe nun nicht mehr vertretbar ist.

4. Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Orthotolylmethylpyrazolon.

Monothiodiorthotolylmethylpyrazolon $(C_{11}H_{11}N_2O)_2S$.

Die analoge Zusammensetzung des Phenylmethylpyrazolons und des o. Tolylmethylpyrazolons liess vermuten, dass letztere Verbindung sich mit Chlorschwefel ebenfalls unter Bildung eines dem Monothiodiphenylmethylpyrazolons entsprechenden Körpers umsetzen werde. Die Reaction verläuft in der That auch in der erwarteten Weise.

Ich brachte berechnete Mengen von o.Tolylmethylpyrazolon (die Verbindung war nach den Angaben von Knorr durch Einwirknng von o. Tolylhydrazin und Acetessigester auf einander in Eisessig-Lösung dargestellt worden) und Chlorschwefel, beides in Chloroform gelöst, unter Abkühlung zusammen. Sofort findet eine reichliche Salzsäure-Entwicklung statt. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt und das Chloroform zur Hälfte verdunstet, Aether zugesetzt und noch einmal aufgekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich ein dicker Brei aus, der nach Abgiessen des Chloroforms und Aethers fest wurde. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung schwer und langsam in kleinen, runden Warzen, welche bei 150° C. weich

werden und bei 162° schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz in Ammoniak gelöst, mit verdünnter Essigsäure wieder ausgefällt und zwei Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so gereinigte Substanz stellt ein weisses amorphes Pulver dar. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,1281 gr Substanz gaben 0,3026 gr Kohlensäure und 0,0665 gr Wasser.

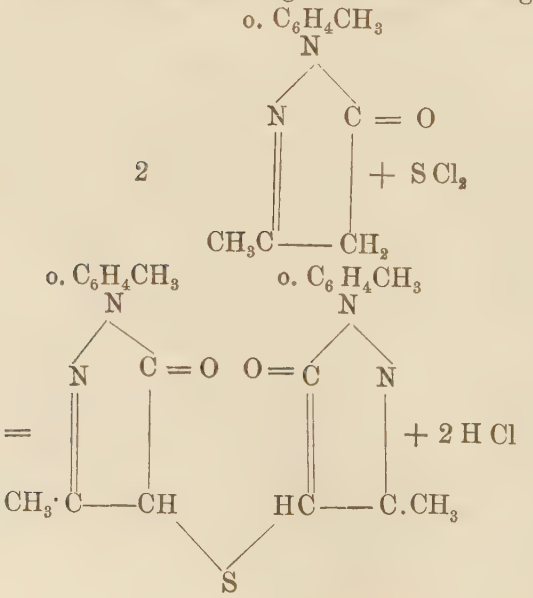
II. 0,1649 gr Substanz gaben 20,5 cc feuchten Stickstoff bei 733 mm Druck und 16° C.

III. 0,1422 gr Substanz gaben 0,0835 gr Bariumsulfat.

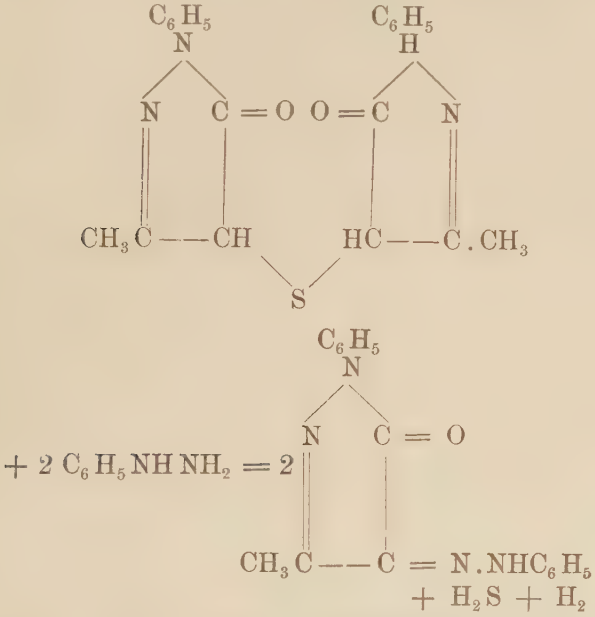
Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2S$:
C. 64,41	64,77 pCt.
H. 5,69	5,41 „
N. 13,96	13,79 „
S. 8,07	7,88 „

Das Ergebniss der Analyse und die Art der Entstehung dieser Substanz aus o. Tolylmethylpyrazolon und Zweifach-Chlorschwefel lassen über ihre Zusammensetzung keinen Zweifel aufkommen.

Es hat hier offenbar folgende Reaction stattgefunden



Wie Sprague[1]) seiner Zeit nachgewiesen hat, entsteht bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den α-Thiodiacetessigester zunächst das Monothiodi-phenylmethylpyrazolon, das dann bei weiterer Einwirkung des Phenylhydrazins sich in Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon umwandelt:



Wenn die aus dem o. Tolylmethylpyrazolon und Zweifach-Chlorschwefel erhaltene Verbindung wirklich ein Monothiodi-o-tolylmethylpyrazolon war, so stand zu erwarten, dass auch dieser Körper beim weiteren Erhitzen mit Phenylhydrazin in eine dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon entsprechende Verbindung übergeführt werden könnte. Dies scheint in der That auch der Fall zu sein.

Erhitzt man ein Molekül des Monothiodi-o-tolylmethylpyrazolons mit drei Molekülen Phenylhydrazin im Oelbad auf 140° C. in einer Kohlensäureatmosphäre

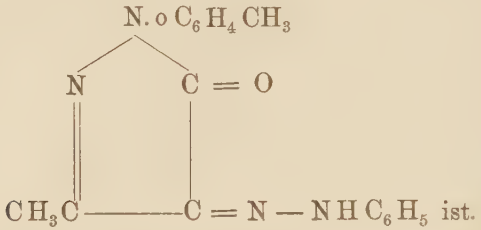
[1]) Göttingen 1890, Diss. p. 34.

bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, und krystallisiert das erhaltene Produkt aus Alkohol um, so erhält man eine rote Verbindung, welche ihrer äusseren Beschaffenheit nach dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon völlig gleicht und bei 130° C. schmilzt (weichwerdend bei 125° C.).

Eine Analyse konnte wegen Mangel an Substanz leider nicht ausgeführt werden, es ist aber anzunehmen, dass die hier entstandene Verbindung ein

Orthotolylmethylpyrazolonketophenylhydrazon

von der Zusammensetzung:



ist.

5. Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Paratolylmethylpyrazolon.

a. Die Darstellung des Paratolymethylpyrazolons.

In der Erwartung, dass der Zweifach-Chlorschwefel sich auch mit dem Paratolylmethylpyrazolon in gleicher Weise wie mit der Orthoverbindung umsetzen werde, unternahm ich es zunächst, mir das Paratolylmethylpyrazolon darzustellen. Nach den Angaben von Knorr [1]) wird diese Verbindung erhalten bei der Einwirkung von Paratolylhydrazin auf den Acetessigester. Dabei soll zuerst unter Wasserabspaltung der Paratolylhydrazinacetessigester sich bilden, der beim Erhitzen auf 130—140° C. unter Ausscheidung von Alkohol in das Paratolylmethylpyrazolon übergeht. Nun hat aber Knorr [2]) an einer späteren Stelle bei Gelegenheit der

[1]) B. 1884, p. 550.
[2]) Ann. 238 p. 147.

Besprechung der Darstellung des Phenylmethylpyrazolons angegeben, dass die Condensation des Acetessigesters und Phenylhydrazins ebenso gut vor sich geht, wenn man die Componenten in einem Lösungsmittel, z. B. in starker Essigsäure, erhitzt. Und ferner hat Sprague [1]) gefunden, dass die Condensation des α-Thiodiacetessigesters mit Phenylhydrazin glatter in Eisessiglösung, als bei directer Einwirkung beider Verbindungen erfolgt. Deswegen versuchte ich auch zunächst die Darstellung des Paratolylmethylpyrazolons durch Erhitzen des Acetessigesters mit Paratolylhydrazin in Eisessiglösung. Dabei machte ich die auffallende Beobachtung, dass unter diesen Umständen ein Pyrazolonderivat überhaupt nicht entsteht, sondern statt dessen eine Verbindung erhalten wurde, die sich durch ihre grosse Beständigkeit auszeichnete und die bereits anderweitig von Ruhemann [2]) erhalten worden ist, nämlich das p. Ditolyltetrazin $C_{16}H_{16}N_4$. Diese Verbindung ist von Ruhemann dargestellt worden durch Erhitzen von p. Tolylhydrazin mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge und besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_4$. Die gleiche Verbindung erhielt ich unter folgenden Bedingungen. Berechnete Mengen von Paratolylhydrazin und Acetessigester wurden in Eisessiglösung mehrere Stunden im Oelbald auf 140° C. erhitzt und das noch heisse Reaktionsgemisch in kalten Aether gegossen. Nach kurzer Zeit scheiden sich schöne gelbe Krystalle aus, die, wiederholt aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 184° C. ergaben.

Die Analyse ergab folgendes:

I. 0,3386 gr Substanz gaben 0,9016 gr Kohlensäure und 0,1745 gr Wasser.

---

[1]) Göttingen, 1890 Dissert. p. 18.

[2]) Journ. chem. Society 1889 I 242 und 1890 I 50, sowie B. 1889, Refer, 99 p. 570 und 1890 Refer. 250.

II. 0,2170 gr Substanz gaben 0,1745 gr Kohlensäure und 0,1121 gr Wasser.

III. 0,1577 gr Substanz gaben 0,4209 gr Kohlensäure und 0,0982 gr Wasser.

IV. 0,1096 gr Substanz gaben 0,2918 gr Kohlensäure und 0,0620 gr Wasser.

Gefunden:				Berechnet für:
I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{16}N_4$:
C. 72,61	72,71	72,79	72,57	72,72 pCt.
H. 5,72	5,73	5,57	6,2	6,06 „

Der Körper ist schwer in Alkohol und Eisessig löslich und scheidet sich sofort wieder aus. Er ist unzersetzt sublimierbar und destillierbar, und wird auch beim andauernden Kochen mit Natronlauge weder gelöst noch anscheinend verändert. In starker Salzsäure beim Erwärmen schwer löslich, krystallisiert die Verbindung beim Erkalten wieder aus und wird aus der salzsauren Lösung durch Wasser gefällt. Die basischen Eigenschaften sind also sehr schwach.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die Verbindung löslich, wird aber durch Wasser gleichfalls gefällt. Jodmethyl und Chlorschwefel wirken nicht darauf ein.

Während also die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung genau auf die Formel des Ruhemann'schen Körpers stimmen, auch die gesammten Eigenschaften auf das Ditolyltetrazin hindeuten, ergiebt auffallenderweise die volumetrische Stickstoffbestimmung einen erheblich zu geringen Stickstoffgehalt.

Die Analyse ergab nämlich:

I. 0,1654 gr Substanz gaben 17,8 cc feuchten Stickstoff bei 747 mm Druck und 13° C.

II. 0,1241 gr Substanz gaben 13,5 cc feuchten Stickstoff bei 748 mm Druck und 12° C.

III. 0,1217 gr Substanz gaben 13,0 cc feuchten Stickstoff bei 762 mm Druck und 13° C.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$:
	I	II	III	
N.	12,4	12,71	12,65	21,00 pCt.

Es ist wahrscheinlich, dass die Substanz bei dem hohen Kohlenstoffgehalt nach der Dumas'schen Methode nicht ganz verbrannt ist; es fehlte mir aber an Material und Zeit, um die Stickstoffbestimmung auf anderem Wege, nach der Kjeldahl'schen Methode, nochmals zu wiederholen.

Doch deuten alle anderen Umstände auf eine Identität meines Körpers mit dem Ditolyltetrazin hin. Inwiefern der Eisessig hier hindernd auf die Pyrazolonbildung einwirkt, vermag ich mir nicht zu erklären.

Weitere Versuche sind jedenfalls noch notwendig, um diese eigenthümliche Reaction und die Constitution dieser Verbindung aufzuklären.

Während also unter diesen Bedingungen das p. Tolylmethylpyrazolon nicht erhalten wurde, entsteht die gewünschte Pyrazolonverbindung, wenn man nach der Angabe von Knorr p. Tolylhydrazin und Acetessigester ohne Lösungsmittel auf einander einwirken ässt.

Eigentümlicherweise geht bei der Ortho-Verbindung die Pyrazolonbildung in Eisessiglösung sehr glatt von statten und entsteht keine dem p. Ditolyltetrazin analoge Verbindung.

b. Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf p. Tolylmethylpyrazolon Monothiodiparatolylmethylpyrazolon $C_{22}H_{22}N_4O_2S$.

5 gr p. Tolylmethylpyrazolon (2 Mol.) wurden mit der berechneten Menge Zweifach-Chlorschwefel (1 Mol.) in Chloroformlösung zusammengebracht. Sofort tritt eine reichliche Salzsäure-Entwicklung auf. Nachdem das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ver-

dunstet war, wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt Die auf diese Weise wiederholt gereinigte Substanz bräunt sich bei 215° C. und schmilzt unter Zersetzung bei 228°—230° C. Die Substanz löst sich in Alkalien und wird durch verdünnte Essigsäure aus dieser Lösung wieder ausgefällt. Die Analyse ergab Folgendes:

0,1259 gr Substanz gaben 0,0721 gr Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2S$:
S. 7,95	7,88 pCt.

Für eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung und Stickstoff-Bestimmung reichte das Material leider nicht aus. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass hier nach Analogie der Reaction bei dem o. Tolylmethylpyrazolon ein Monothiodiparatolylmethylpyrazolon entstanden war.

6. Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Antipyrin.

Monothiodiantipyrin $C_{22}H_{22}N_4O_2S$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Antipyrin (2 Mol.) am besten in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in der Hitze mit frisch bereitetem Zweifachchlorschwefel (1 Mol.) versetzt. Die Lösung färbt sich intensiv rot und scheidet nach kurzer Zeit einen roten Krystallbrei aus. Um denselben zu reinigen, versuchte ich zunächst ihn aus Alkohol umzukrystallisiren. Da sich aber aus der alkoholischen Lösung nichts wieder ausschied, wurde der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand mit Wasser übergossen, und das zunächst bei der Reaction entstandene salzsaure Salz durch Ammoniak zerlegt. Sofort schied sich die Base aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystalliert wurde. Die so erhaltenen Krystalle sind von mattgelber Farbe und zeigen den Schmelzpunkt 248° C.

Analyse:

I. 0,2385 gr Substanz gaben 0,5689 gr Kohlensäure und 0,1244 gr Wasser.

II. 0,1570 gr Substanz gaben 19 cc feuchten Stickstoff bei 748 mm Druck und 12° C.

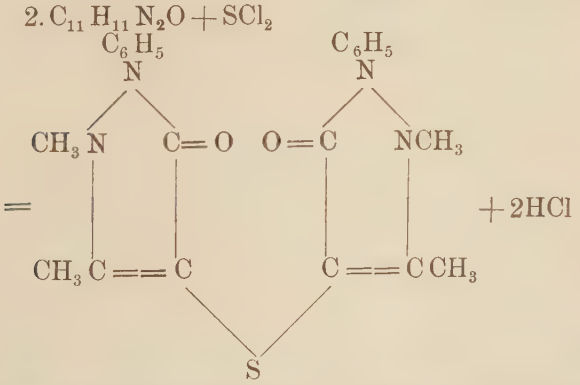
III. 0,1684 gr Substanz gaben 0,1004 Baryumsulfat.

IV. 0,1798 gr Substanz gaben 0,1050 Baryumsulfat.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{22}H_{22}N_4O_2S$:
C.	65,05	—	—	—	65,02 pCt.
H.	5,79	—	—	—	5,41 „
N.	—	14,13	—	—	13,79 „
S.	—	—	8,20	8,02	7,88 „

Wird die salzsaure Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so zeigt sich eine braunrote Färbung wie beim Antipyrin. Auf Zusatz von Kaliumnitrit zur salzsauren Lösung bildet sich vorübergehend eine Trübung, die wieder verschwindet, und die Lösung nimmt sodann eine schwach gelb-grüne Färbung an von unbeständigem Character.

Es liegt also hier ein Monothiodiantipyrin vor, das sich nach folgender Gleichung gebildet haben kann:



Das Monothiodiantipyrin besitzt noch schwach basische Eigenschaften. Einfache Salze wurden nicht dargestellt, dahingegen einige gut charakterisierte

Doppelsalze erhalten und analysiert, deren Analyse die oben aufgestellte Formel des Monothiodiantipyrins bestätigte.

Platindoppelsalz des Monothiodiantipyrins $(C_{22}H_{22}N_4O_2S)_2 . 2HCl + PtCl_4$.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung des Monothiodiantipyrins scheidet sich ein roter Niederschlag eines Doppelsalzes aus, das bei 100° C. getrocknet wurde. Die Analyse ergab Folgendes:

0,0887 gr Substanz hinterliessen geglüht 0,0146 gr metallisches Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{22}H_{22}N_4O_2S)_2 . 2HCl + PtCl_4$:
Pt 15,89	15,80 p. Ct.

Quecksilberdoppelsalz des Monothiodiantipyrins $(C_{22}H_{22}N_4O_2S)\ 2\ HCl + HgCl_2$.

Wird die salzsaure Lösung des Monothiodiantipyrins mit einer Quecksilberchloridlösung versetzt, so scheidet sich ein weisser Niederschlag des Doppelsalzes aus, das abfiltriert und bei 100° C. getrocknet wurde. Die Analyse ergab Folgendes:

0,4176 gr Substanz gaben 0,1298 gr HgS.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{22}H_{22}N_4O_2S)\ 2\ HCl + HgCl_2$:
Hg 26,79	26,66 p. Ct.

Ferrocyanwasserstoffsaures Monothiodiantipyrin $(C_{22}H_{22}N_4O_2S)\ H_4Fe(CN)_6$.

Emil Fischer[1]) hat zuerst darauf hingewiesen, dass sekundäre, tertiäre und quaternäre Basen der aromatischen Reihe, sowie die tertiären und quaternären Basen der Fettreihe aus wässriger Lösung durch Ferrocyankalium als schwer lösliche saure ferrocyanwasserstoffsaure Salze gefällt werden können So bildet z. B. Dimethylanilin das Salz $[C_6H_5N(CH_3)_2]_2H_4Fe(CN)_6$.

[1]) Ann. 190 p. 187—188.

Später beobachtete Knorr[1]), dass auch das Antipyrin sich ebenso verhält, und dass aus saurer Lösung des Antipyrins durch Ferrocyankalium ein weisser krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{12}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$ ausgeschieden wird Ich versuchte daher auch aus dem Monothiodiantipyrin ein entsprechendes Salz herzustellen. Dasselbe scheidet sich in der That auf Zusatz einer Ferrocyankaliumlösung zu einer salzsauren Lösung des Monothiodiantipyrins als farbloser Niederschlag aus, der sich an der Luft unter Blaufärbung oxydiert. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,1520 gr Substanz gaben 0.0198 gr Fe_2O_3.
II. 0,1584 gr Substanz gaben 0,0210 gr Fe_2O_3.

	Gefunden:		Berechnet für $(C_{22}H_{22}N_4O_2S)H_4Fe(CN)_6$:
	I.	II.	
Fe	9,11	9,21 pCt.	9,00 pCt.

Dieses Salz entspricht also in seiner Zusammensetzung vollständig dem oben erwähnten ferrocyanwasserstoffsauren Antipyrin:

$(C_{22}H_{24}N_4O_2)H_4Fe(CN_6)$	$(C_{22}H_{22}N_4O_2S)H_4Fe(CN)_6$
ferrocyanwasserstoffsaures Antipyrin.	ferrocyanwasserstoffsaures Monothiodiantipyrin.

7. Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Antipyrin.

Dithiodiantipyrin $(C_{22}H_{22}N_4O_2S_2)$.

Auch der Halbchlorschwefel setzt sich mit dem Antipyrin in gleicher Weise, wie der Zweifach-Chlorschwefel um, unter Bildung des Dithiodiantipyrins $(C_{22}H_{22}N_4O_2S_2)$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 5 gr Antipyrin in der Hitze in ca. 50 cc Tetrachlorkohlenstoff, und liess zu der fast siedenden Lösung 1,8 gr

[1]) Ann. 238 p. 204.

Halbchlorschwefel, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zu tropfen. Sofort schied sich ein gelber Brei aus, der abgesaugt und nochmals mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht wurde, um etwa anhaftendes Antipyrin wegzuschaffen. Der hinterbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schied sich aus dieser Lösung in schönen gelben Krystallen wieder aus, vom Schmelzpunkt 246–247 ° C°. Eigentümlicherweise schmilzt das Dithiodiantipyrin nahezu bei derselben Temperatur, wie das Monothiodiantipyrin, dessen Schmelzpunkt bei 248° C liegt. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Wasser und löslich in Alkohol, Chloroform, Salzsäure. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,3122 gr Substanz gaben 0,6975 gr Kohlensäure und 0,1494 gr Wasser.

II. 0,2098 gr Substanz gaben 0,4654 gr Kohlensäure und 0,1003 gr Wasser.

III. 0,1995 gr Substanz gaben 0,4458 gr Kohlensäure[1]).

IV. 0,2803 gr Substanz gaben 0,6178 gr Kohlensäure und 0,1337 gr Wasser.

V. 0,1615 gr Substanz gaben 18,4 cc feuchten Stickstoff bei 736 mm Druck und 17° C.

VI. 0,1343 gr Substanz gaben 15,5 cc feuchten Stickstoff bei 743 mm Druck und 15° C.

VII. 0,1867 gr Substanz gaben 21,0 cc feuchten Stickstoff bei 756 mm Druck und 14° C.

VIII. 0,1992 gr Substanz gaben 0,2162 gr Baryumsulfat.

IX. 0,1533 gr Substanz gaben 0,1610 gr Baryumsulfat.

	Gefunden:								Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2S_2$:
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
C.	60,90	60,5	60,8	60,1	—	—	—	—	—	60,27 pCt.
H.	5,31	5,31	—	4,7	—	—	—	—	—	5,02 „

[1]) Die Bestimmung des Wasserstoffs missglückte leider.

N. — — — — 12,8 13,2 13,21 — — 12 78 „
S. — — — — — — — 14,9 14,43 14,61 „

Wie die Analyse zeigt, ist also hier ein Dithiodiantipyrin $(C_{11}H_{11}N_2O)_2S_2$ entstanden, dessen Bildung analog der Bildung der Monothiodiantipyrinverbindung vor sich gegangen ist, und sich durch folgende Gleichung wiedergeben lässt:

$$2\ C_{11}H_{12}N_2O + S_2Cl_2 = C_{22}H_{22}N_4O_2S_2 + 2\,HCl.$$

In Alkalien ist das Dithiodiantipyrin nicht löslich, auch nicht in Ammoniak. Von Säuren wird es jedoch leicht gelöst. Die salzsaure Lösung des Dithiodiantipyrins ist schwach gelblich gefärbt. Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die Lösung zunächst gelb. Auf weiteren Zusatz entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Kochen wieder verschwindet. Die Lösung nimmt nun eine rötliche Färbung an.

Das Dithiodiantipyrin verhält sich also gegen Eisenchlorid ganz anders, als das Antipyrin, dessen Lösung bekanntlich durch Eisenchlorid violett gefärbt wird, und unterscheidet sich dadurch auch vom Monothiodiantipyrin. Auch hier wurden einige Doppelsalze mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Ferrocyanwasserstoffsäure dargestellt, deren Analyse gleichfalls die Formel bestätigen.

Platindoppelsalz des Dithiodiantipyrins
$(C_{22}H_{22}N_4O_2S_2)_2.2\,HCl + PtCl_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde 1 gr Dithiodiantipyrin in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge von Platinchlorid versetzt, der sich ausscheidende rote Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Folgendes:

I. 0,1870 gr Substanz hinterliessen geglüht 0,0284 gr Platin.
II. 0,1882 gr Substanz hinterliessen geglüht 0,0286 gr Platin.

Gefunden: Berechnet für $(C_{22}H_{22}N_4O_2S_2)\,2\,HCl + PtCl_4$:

I.	II.	
Pt. 15,18	15,19	15,10 pCt.

Quecksilberdoppelsalz des Dithiodiantipyrins $(C_{22}H_{22}N_4O_2S_2)\,2\,HCl + HgCl_2$:

1 gr Substanz wurde in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge von Quecksilberchlorid versetzt. Der entstehende weisse Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab Folgendes:

0,3423 gr Substanz gaben 0,1016 HgS.

Gefunden: Berechnet für $(C_{22}H_{22}N_4O_2S_2)\,2\,HCl + HgCl_2$:

Hg	25,58	25,57 pCt.

Ferrocyanwasserstoffsaures Dithiodiantipyrin $(C_{22}H_{22}N_4O_2S_2)H_4Fe(CN)_6$.

1 gr Substanz in salzsaurer Lösung wurde mit der wässrigen Lösung der berechneten Menge von Ferrocyankalium versetzt, der ausgeschiedene farblose Niederschlag abfiltriert, gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,1273 gr Substanz gaben 0,0158 gr Fe_2O_3
II. 0,2069 „ „ „ 0,0252 „ „

Gefunden: Berechnet für $(C_{22}H_{22}N_4O_2S_2)H_4Fe(CN)_6$:

I.	II.	
Fe 8,54	8,76	8,56 pCt.

VI.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Malonsäureaethylester

$(COOC_2H_5\,CH_2\,COOC_2H_5)$.

Bekanntlich sind in dem Malonsäure-Ester $COOC_2H_5 - CH_2 - COOC_2H_5$, wie in dem Acetessigester die Wasserstoffatome der Methylengruppe

durch Metall (Natrium) ersetzbar, und in den so entstehenden Metallverbindungen kann das Metall wiederum durch Alkylreste ersetzt werden.

Es war deswegen von vorne herein denkbar, dass der Malonsäureäther sich auch gegen Chlorschwefel wie der Acetessigester verhalten werde. Ich untersuchte daher das Verhalten beider Reagentien gegen einander. 20 gr Malonsäureaethylester wurden mit der berechneten Menge Halbchlorschwefel (8,4 gr) zusammengebracht. Es entsteht ein dunkelgelbes Oel, welches sich bei der Destillation zersetzt; es wird der Malonsäureester zurückgewonnen, und Schwefel hinterbleibt. Das nicht destillierte Oel wurde analysiert, ergiebt aber einen viel zu hohen Schwefelgehalt, der auch beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler nicht gemindert wird. Ein weiterer Versuch wurde in der Weise angestellt, dass der Malonsäureester mit Chlorschwefel in Chloroform- oder Chlorkohlenstofflösung zusammengebracht und bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht, dann in einer Krystallisierschale sich selbst überlassen wurde. Nach einigen Tagen schieden sich Krystalle aus, die als Schwefel erkannt wurden. Das zurückgebliebene Oel wurde im luftverdünnten Raume destilliert. Bei 84° C. geht eine farblose Flüssigkeit über. Von 84 bis 192° C. geht nichts über. Man lässt sodann erkalten. Der Rückstand hatte sich stark gebräunt und wurde fest Mit Alkohol ausgekocht und der Krystallisation überlassen, scheidet sich Schwefel aus.

Das Destillat wurde nochmals fraktioniert und zeigte den Siedepunkt des Malonsäureaethylesters Auch hier wurde Schwefel ausgeschieden. Es gelang also nicht, hier ein einheitliches Reaktionsprodukt zu fassen.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Malonsäuremethylester ($COOCH_3\,CH_2\,COOCH_3$).

Es wurde sodann auch noch das Verhalten des

Malonsäuremethyl-Esters gegen Chlorschwefel untersucht.

Beide Verbindungen (2 Mol. Malonsäuremethylester und 1 Mol. Halbchlorschwefel) wurden in Chloroform- oder in Chlorkohlenstofflösung mit einander vermischt. Es scheint gar keine Umsetzung einzutreten. Das Gemisch zeigte nach stundenlangem Erwärmen noch den Geruch nach Chlorschwefel. Mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf destillirt ging Malonsäuremethylester über, und Schwefel hinterblieb.

Also auch hier findet eine Einwirkung nicht statt. Es ist bemerkenswert, dass in diesem Falle der Malonsäureester sich ganz anders gegen Chlorschwefel verhält als der Acetessigester.

VII.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Desoxybenzoin

$C_6H_5CH_2COC_6H_5$.

Zu den Kohlenstoffverbindungen, in welchen ein Wasserstoffatom einer Methylengruppe durch Metall und dann weiter auch durch Alkylreste ersetzt werden kann, gehört auch nach V. Meyer und Oelkers[1]), sowie nach Buddeberg[2]) das Desoxybenzoin.

Ich untersuchte deswegen auch das Verhalten des Desoxybenzoins gegen Chlorschwefel, obgleich nach der beim Malonsäure-ester gemachten Erfahrung eine glatte Umsetzung nicht zu erwarten stand. Berechnete Mengen von Desoxybenzoin und Chlorschwefel in Chloroform- oder Chlorkohlenstofflösung wurden zusammengebracht. Es trat anscheinend gar keine Reaktion ein. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet

---

[1]) Ber. 1888. B. 21 p. 1295.
[2]) Ber. 1890. B. 23 p. 2070.

war, blieb ein grünlicher Syrup, der auch nach langem Stehen nicht fest wurde, sodass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Um nun eventuell einen festen Körper zu bekommen, wurde der Syrup in Eisessig gelöst und Phenylhydrazin in Eisessiglösung dazu gegeben. Das Gemisch bräunte sich, und schliesslich bekam ich wieder einen Syrup, der auf keine Weise fest noch rein zu erhalten war.

Schluss.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergiebt sich also Folgendes:

1) Es gelingt nicht, bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Anisol ein geschwefeltes Anisol zu erhalten.

2) Der α-Thiodiacetessigsäureäthylester ist eine wenig beständige Verbindung, welche beim Versuche, Alkylreste einzuführen, sich zersetzt, auch nicht mehr das Vermögen zu haben scheint, mit Kupfer und Blei Salze zu bilden.

   Die Einwirkung von Diazobenzolsulfat, wie der Versuch der Verseifung mit Barythydrat verliefen resultatlos. Mit Phenolen giebt der α-Thiodiacetessigsäureaethyl-Ester schöne Farbenreactionen, die nicht weiter untersucht wurden.

   Die Entstehung eines α-Dithioacetessigesters aus Halbchlorschwefel und Acetessigester ist wahrscheinlich, konnte aber nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

3) Der Acetessigsäuremethylester bildet bei der Einwirkung von Chlorschwefel den α-Thiodiacetessigsäuremethylester, der beim Behandeln mit Phenylhydrazin sich wie der α-Thiodiacetessigsäureaethylester verhält, und Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, Bisphenylmethylpyrazolon und Thiodiphenylmethylpyrazolon giebt.

   Neben dem Monosulfid des Acetessigsäure-

methylesters entsteht bei der Einwirkung von Halbchlorschwefel noch ein Tetrasulfid.

4) Die alkylsubstituierten Acetessigester und Benzoylessigester setzen sich mit Chlorschwefel nicht mehr wie der Acetessigester um.

5) Auch aus dem Diphenylpyrazolon, dem Dimethylphenylpyrazolon und dem Methylphenylbenzylpyrazolon gelingt es nicht, durch Einwirkung von Chlorschwefel zu geschwefelten Verbindungen zu gelangen. Der letzterwähnte Körper, das Methylphenylbenzylpyrazolon entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzyl-Acetessigester.

6) Dahingegen entstehen bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf o. und p. Tolylmethylpyrazolon das o. und p. Thioditolylmethylpyrazolon.

Bei dem Versuch der Darstellung von p. Tolylmethylpyrazolon aus p. Tolylhydrazin und Acetessigester in Eisessiglösung wurde ein merkwürdiger Verlauf der Reaktion beobachtet, und statt des erwarteten Pyrazolons das von Ruhemann zuerst erhaltene p. Ditolyltetrazin gefunden. Lässt man dagegen p. Tolylhydrazin und Acetessigester ohne Lösungsmittel auf einander einwirken, so entsteht das erwartete Pyrazolon.

7) Auch das Antipyrin reagiert mit Zweifach- resp. Halbchlorschwefel unter Bildung von Mono- resp. Dithiodiantipyrin.

8) Der Malonsäureaethyl- und Methylester setzen sich nicht in glatter Weise mit Chlorschwefel um.

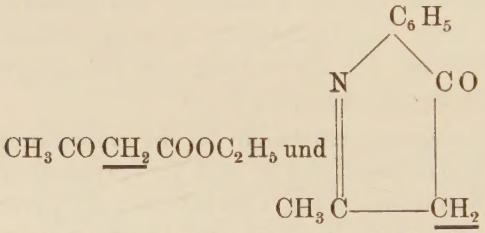
9) Ebenso verhält sich auch Desoxybenzoin gegen Chlorschwefel indifferent.

Es sind also nur wenige Verbindungen, welche sich mit Chlorschwefel unter Bildung von Sulfiden umsetzen, und zwar ausser den in der Einleitung schon

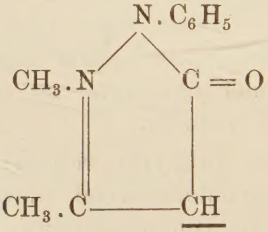
erwähnten Verbinduugen nach meinen Untersuchungen noch die folgenden:

Der Acetessigsäureaethyl- und Methylester.
Das Phenylmethylpyrazolon.
Das o. und p. Tolylmethylpyrazolon.
Das Antipyrin.

Die ersten fünf Verbindungen haben das gemeinsam, dass in ihnen eine CH_2-Gruppe angenommen wird, z. B.:



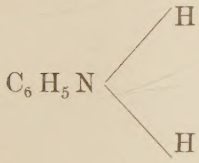
Acetessigester[1]). Phenylmethylpyrazolon[1]), dahingegen in dem Antipyrin nach der Annahme von Knorr[2]) eine CH_2-Gruppe sich nicht mehr findet; denn die Constitution des Antipyrins drückt Knorr durch folgende Formel aus:



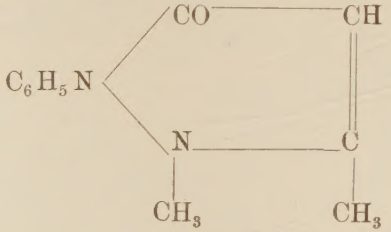
Auf den ersten Blick muss es auffallend erscheinen dass, wenn diese Formel wirklich richtig ist, das Antipyrin sich in glatter Weise mit Chlorschwefel umsetzt. Denn es ist schwer zu verstehen, weshalb das Wasserstoffatom der ursprünglichen CH_2-Gruppe, das jetzt allein mit einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom

[1]) Vgl. jedoch Nef, Ann. 266, 52—137.
[2]) Ann. 238 p. 207.

in Verbindung ist, so leicht durch Schwefel vertreten wird. Vielleicht findet dies seine Erklärung dadurch, dass dem Antipyrin eine andere Constitution zukommt [1]). Es wäre aber auch denkbar, dass, wenn diese Konstitutionsformel des Antipyrins richtig ist, der Schwefel bei der Bildung des Monothio- und Dithiodiantipyrins überhaupt gar nicht mehr, wie ich dies vorläufig angenommen hatte, in den Pyrazolonrest eingreift, sondern in den Phenylrest. Es würde dannn die Umsetzung des Antipyrins mit Chlorschwefel nicht der analogen Reaktion des Phenylmethylpyrazolons entsprechen, bei welcher der Schwefel ja unzweifelhaft mit dem Kohlenstoffatom der Methylengruppe sich verbindet, sondern der in der Einleitung erwähnten Einwirkung des Chlorschwefels auf Anilin, bei welcher Thioanilin $S(C_6H_4NH_2)_2$ entsteht, also der Schwefel in den aromatischen Rest eingreift. Es würde sich dann das Antipyrin also wie ein substituiertes Anilin verhalten:

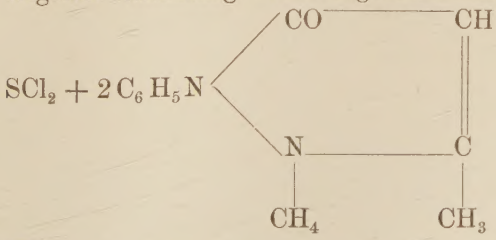


Anilin

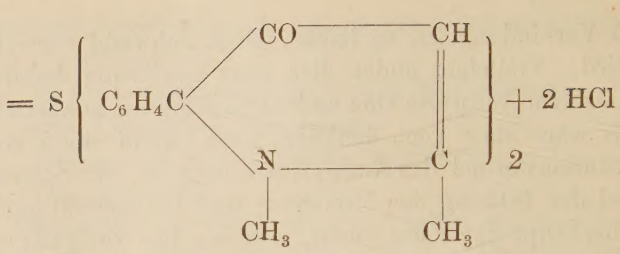


Antipyrin

und die Umsetzung desselben mit Chlorschwefel würde durch folgende Gleichung wiederzugeben sein:



[1]) Vergl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. 1888 p. 209.



Die hier sich aufwerfenden Fragen weiter zu verfolgen, lag aber nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Untersuchung.